

発明の名称 (Title of the Invention)

ガソリンバリア性に優れた燃料容器

(A fuel container having excellent gasoline barrier properties)

発明の背景 (Background of the Invention)

1. 発明の属する技術分野 (Field of the Invention)

本発明は、多層燃料容器に関する。

2. 背景の説明 (Description of the Background)

炭化水素類、例えばガソリンを保存するための容器として、プラスチック製の成形容器が近年好適に用いられており、その一例として自動車用燃料タンクが挙げられる。また、プラスチックとしてはポリエチレン（特に超高密度ポリエチレン）が経済性、成形加工性、機械的強度等の点で期待されている。しかし、ポリエチレン製燃料タンクは、保存されるガソリンの気体または液体が容器のポリエチレンの壁を通して大気中に揮散しやすいという欠点を有することが知られている。

そこで、かかる欠点を解消するため、ポリエチレン製容器にハロゲンガス（フッ素、塩素、臭素）あるいは三酸化硫黄（ SO_3 ）などを容器に吹き込み、容器内面をハロゲン化あるいはスルホン化する方法が開示されている。さらに、前述の容器内面のハロゲン化あるいはスルホン化を容易にするために、合成樹脂によりそれぞれ成形されたタンク下部構成体とタンク上部構成体からなり、両構成体の接合部の間に導体が介在され、この導体の加熱による前記両接合部の溶融部にて加圧接着されていることを特徴とする自動車用燃料タンクが開示されている（実開昭60-62325号公報）。

また、ポリアミド樹脂とポリエチレン樹脂とを多層化する方法が開示されている（特開平6-134947号公報、USP5441781）。また、エチレン-ビニルアルコール共重合体（以下、EVOHと略記することがある）樹脂とポリエチレン樹脂とを多層化する方法も知られて

いる（USP 5 8 4 9 3 7 6、EP 7 5 9 3 5 9）。また、ガソリンバリア性を向上させるために、バリア層を内層寄りにした多層燃料タンクも知られている（US 6 0 3 3 7 4 9、特開平 9 - 2 9 9 0 4 号公報、EP 7 4 2 0 9 6）。

発明の概要（Summary of the Invention）

本発明は、上底面および下底面を接合させて得られる燃料容器であって、前記上底面および下底面がいずれもバリア性樹脂（A）層からなる中間層と、ポリオレフィン（B）からなる内外層でなる熱成形多層シートからなり、かつ、前記燃料容器の最内層表面をバリア材（C）からなる層が被覆してなる燃料容器に関する。

発明の詳細な説明（Detailed Description）

プラスチック製燃料容器は、従来の金属製燃料容器に比べて種々の利点があるので、最近では使用される機会が増えてきている。プラスチック製容器は、軽量であるほか、形状についての制限が少ないので、使用可能なスペース内において容器容量を大きくできるという利点がある。また、衝撃を受けた場合にも、変形をすることで破損を免れることができるという利点もある。

このような利点を有するプラスチック製燃料容器であるが、金属製の燃料容器と比較した場合、ガソリンバリア性の点で問題が生じることがある。この問題を解決するために、ガソリンバリア性に優れた燃料容器として、ポリエチレンおよびEVOHからなる多層燃料容器が提案され、従来のプラスチック製燃料容器と比較して、より良好なガソリンバリア性を得ることができるようになった。

さらに、かかるポリエチレンおよびEVOHからなる多層燃料容器の、ガソリンバリア性と耐衝撃性を向上させることを目的とし、エチレンービニルアルコール共重合体（c）層の内外層に接着性樹脂（b）層を介して、高密度ポリエチレン（a）層を有し、かつ（c）層の内側にある

各層の厚みの合計をIとし、(c)層の外側にある各層の厚みの合計をOとしたときの厚み比(I/O)が50/50より小さい燃料容器が開示されている(US6033749)。

前記文献には、EVOH(c)層を内側寄りにすることでガソリンバリア性および耐衝撃性が改善される旨が記載されているが、EVOH(c)層を最内層に配置してはならないと記載されている。すなわち、プラスチック製燃料容器を成形する一般的な製造方法であるブロー成形においては、円筒状溶融パリソンを金型で切断、接着しなければならず、その際最内層同士が互いに接する形で接着することで円筒状開口部を閉じることになる。この閉じた部分(ピンチオフ部分という)の接着強度が低下すると燃料容器全体としての耐衝撃性が低下するため、最内層に高密度ポリエチレン(a)層および接着性樹脂層(b)が配置されることが必要である、と前記文献には記載されている。

これに対し、本発明の燃料容器は、上底面および下底面を接合させて得られる燃料容器であって、前記上底面および下底面がいずれもバリア性樹脂(A)層からなる中間層と、ポリオレフィン(B)からなる内外層でなる熱成形多層シートからなり、かつ、前記燃料容器の最内層表面をバリア材(C)からなる層が被覆してなる燃料容器である。

好適な実施態様では、本発明の燃料容器は、バリア性樹脂(A)層からなる中間層と、ポリオレフィン(B)からなる内外層でなる多層シートが熱成形された後に、前記熱成形多層シートの端部同士をヒートシールして得られる容器の最内層側になる、前記多層シートの表面を、バリア材(C)からなる層で被覆した後、前記熱成形多層シート同士の端部をヒートシールして得られる(以下、この熱成形多層シートの端部を、ヒートシール部と略記することがある)。より好適な実施態様では、前記の方法で本発明の燃料容器を得るにあたり、前記ヒートシール部分を除いた、多層シートの表面をバリア材(C)からなる層で被覆することを特徴とする。

本発明の燃料容器は、従来のプラスチック製燃料容器と比較して、以

下のような利点を有している。

一つは、最内層表面をバリア材（C）で被覆しているために、極めてガソリンバリア性に優れる点である。また、従来の多層燃料容器は、通常、バリア性樹脂からなる中間層と、ポリオレフィンからなる内外層によって構成され、上記の通り最内層にポリオレフィンを配置する必要があった。このため、前記ポリオレフィンが燃料と直接接触し、長期間燃料に曝露されるために、燃料によって膨潤してしまうことがあるという問題点があった。使用後の燃料容器をリサイクルする際に、このように燃料による内層側の樹脂の膨潤は、好ましいことではなく、樹脂から燃料を除去するために多くの費用が必要となるため、プラスチック製燃料容器のリサイクルを行う際の障害となっていた。

しかしながら、本発明のより好適な実施態様では、前記燃料容器の最内層表面全体がバリア材（C）で被覆されるため、内層側の樹脂の燃料との直接接触を避けることが可能になり、前述の、内層側樹脂の燃料による膨潤を極めて効果的に抑制することができる。

また、本発明の燃料容器は、熱成形多層シートの端部同士をヒートシールして得られる容器である。一般の、熱成形多層シートの端部同士がヒートシールして得られる熱成形多層燃料容器が衝撃を受けた場合、前記燃料容器のヒートシール部が破損することが多い。この原因の一つとして、前記燃料容器のヒートシール部において、燃料と直接接触する最内層側の部分と、タンク厚み方向に突出した外層側の部分を比較した場合、燃料による膨潤の程度が異なるため（最内層側の方が膨潤の程度が大きい）、前記ヒートシール部分にひずみが生じやすくなっていることが考えられる。ところが、本発明の燃料容器の好適な実施態様では、前記燃料容器のヒートシール部の最内層表面がバリア材（C）で被覆されるため、上記のような問題が生じにくくなるという利点がある。

前記燃料容器の最内層表面をバリア材（C）からなる層で被覆する方法は特に限定されないが、本発明者らが推奨する方法の一つは、溶液コートまたはエマルジョンコートによる方法である。本発明の燃料容器は、

あらかじめ容器の上底面および下底面に相当する部分を作成し、かかる上底面および下底面を接合させて得られる燃料容器である。このため、前記上底面および下底面を接合させる前に、最内層側になる部分を溶液コートまたはエマルジョンコートすることによって、最内層をバリア材（C）で被覆する工程が、極めて容易になる。これに対し、共押出ブロー成形容器は、成形された時点で密閉系に近い状態になるため、最内層の加工は非常に困難を伴う。

なお、前述のUS 6 0 3 3 7 4 9における燃料容器を得る方法としては、例えば、押出成形、ブロー成形、射出成形等が挙げられている。そして、特に、共押出成形、共射出成形が好適であり、中でも特に共押出ブロー成形法が最適である旨が記載されている。しかしながら、同文献には、本発明で特定する、上底面および下底面を接合させて得られる燃料容器であって、前記上底面および下底面がいずれもバリア性樹脂（A）層からなる中間層と、ポリオレフィン（B）からなる内外層でなる熱成形多層シートからなる燃料容器の製造方法については記載されていない。

燃料容器の最内層表面に、バリア材（C）を溶液コートにより塗布する際の、バリア材（C）の溶液の製造方法は特に限定されない。本発明に用いられる好適なバリア材（C）はEVOHであるが、EVOH溶液は、例えば、US 5 0 5 3 2 5 7に記載されているような公知の方法で製造することができる。

また、燃料容器の最内層表面に、バリア材（C）をエマルジョンコートにより塗布する際の、バリア材（C）のエマルジョンの製造方法も特に限定されない。本発明に用いられる好適なバリア材（C）はEVOHであるが、EVOHのエマルジョンは、例えば、US 5 2 7 2 2 0 0に記載されているような公知の方法で製造することができる。

EVOHエマルジョンを製造する場合、当該エマルジョンの放置安定性および塗膜の耐屈曲性をさらに向上させる観点からは、エチレン含有量20～60モル%、ケン化度85%以上のEVOHを分散質とするE

V O Hエマルジョンを公知の方法で製造した後、前記E V O Hエマルジョンに、エチレン含量5～15モル%、ケン化度85%以上のE V O Hを添加することが好ましい。

エチレン含有量20～60モル%、ケン化度85%以上のE V O Hを分散質とするE V O Hエマルジョンに、エチレン含量5～15モル%、ケン化度85%以上のE V O Hを添加する方法は特に限定されない（ここで、エチレン含有量20～60モル%、ケン化度85%以上のE V O HをE V O H（c 1）、エチレン含量5～15モル%、ケン化度85%以上のE V O HをE V O H（c 2）と略記する）。例えば、乾燥状態の、E V O H（c 2）を、E V O H（c 1）を分散質とするE V O Hエマルジョンに添加する方法、水とアルコール（メタノール、エタノール、プロパノールなど）との混合溶剤にE V O H（c 2）を溶解させ、前記E V O Hエマルジョンに添加する方法、または水にE V O H（c 2）を溶解させて水溶液とし、かかる水溶液を前記E V O Hエマルジョンに添加する方法等が挙げられる。また、上記の方法とは逆に、E V O H（c 2）の乾燥物あるいは溶液に対して、E V O Hエマルジョンを添加する方法も使用可能である。

これらの中でも、簡便性、および得られるE V O Hエマルジョンの放置安定性の観点から、水にE V O H（c 2）を溶解させて水溶液とし、かかる水溶液をE V O H（c 1）を分散質とするE V O Hエマルジョンに添加する方法が好ましく、特に前記E V O Hエマルジョンの攪拌下に添加する方法が好ましい。

上記E V O Hエマルジョンにおいて、E V O H（c 1）およびE V O H（c 2）の配合割合が、E V O H（c 1）100重量部に対して、E V O H（c 2）が0.05～100重量部であることが好ましい。E V O H（c 2）の配合割合の下限は、より好適にはE V O H（c 1）100重量部に対して0.1重量部以上であり、さらに好適には0.5重量部以上であり、特に好適には1重量部以上であり、最適には5重量部以上である。また、E V O H（c 2）の配合割合の下限は、より好適には

EVOH (c 1) 100重量部に対して90重量部以下であり、さらに好適には80重量部以下であり、特に好適には50重量部以下であり、最適には30重量部以下である。

EVOH (c 2) の配合量がEVOH (c 1) 100重量部に対して0.05重量部に満たない場合、前記EVOHエマルジョンの放置安定性、および前記EVOHエマルジョンからなる皮膜の耐屈曲性の改善効果が不十分になる虞がある。また、EVOH (c 2) の配合量がEVOH (c 1) 100重量部に対して100重量部を超える場合は、前記EVOHエマルジョンの放置安定性の改善効果が不十分になる虞があり、前記EVOHエマルジョンからなる皮膜の耐水性、バリア性が不十分なものとなる虞がある。

また、前記EVOHエマルジョンの水分量は、EVOH (c 1) およびEVOH (c 2) の合計重量100重量部に対して、水を60～1500重量部含有することが好ましい。水の含有量の下限は、より好ましくは70重量部以上であり、さらに好ましくは80重量部以上であり、特に好ましくは100重量部以上である。また、水の含有量の上限は、より好ましくは1000重量部以下であり、さらに好ましくは800重量部以下であり、特に好ましくは600重量部以下である。水の含有量が1500重量部を超える場合は、前記EVOHエマルジョンを基材等に塗布した際の乾燥に要する時間が長くなる虞がある。また、水の含有量が60重量部に満たない場合は、水性組成物の放置安定性が不十分になる虞がある。

なお、エチレン含量5～15モル%、ケン化度85%以上のEVOH (c 2) のケン化度の上限に特に制限はなく、実質的にケン化度100%のものも使用可能であるが、ケン化度の上限が99%以下であることが、EVOH (c 2) の水溶性の観点から好ましい。ケン化度が99%を超える場合は、EVOH (c 2) の結晶性が高くなりやすい傾向があるため、水溶性が不満足となる虞があり、EVOHエマルジョンの放置安定性の改善効果が不十分になる虞がある。

燃料容器の最内層表面に、バリア材（C）を溶液コートまたはエマルジョンコートにより塗布する方法は特に限定されない。好適な方法としては、キャストヘッドからの吐出、ロールコート、エアナイフコート、グラビアロールコート、ドクターロールコート、ドクターナイフコート、カーテンフローコート、スプレー、ワイヤーバー、ロッドコート、浸漬、刷毛塗りなど任意の手段などが例示される。

本発明の燃料容器は熱成形多層シートからなる上底面および下底面であるため、浸漬によりバリア材（C）を溶液コートまたはエマルジョンコートする場合、前記熱成形多層シートの、熱成形により凹んだ部分（二つの熱成形多層シートの端部同士を接合した場合に、最内層側になる部分）に、バリア材（C）からなる溶液またはエマルジョンを注ぎ、任意の時間（特に限定されないが、好適には数秒～数十秒程度）放置した後、前記熱成形多層シートから前記溶液またはエマルジョンを除去し、乾燥することにより、燃料容器の最内層表面をバリア材（C）で被覆することが可能である。上記方法は、簡便性の観点から特に好ましい。

また、燃料容器の最内層表面にバリア材（C）を溶液コートまたはエマルジョンコートにより塗布する場合、最内層表面にコロナ放電処理、スパッタリング処理、高周波処理、火災処理、クロム酸処理、溶剤エッチング処理や、これらを組み合わせた表面処理などの、いわゆるプライマー処理を施すことが、バリア材（C）からなる塗膜強度の観点からより好ましい。

さらに、前記燃料容器の最内層表面にバリア材（C）を溶液コートまたはエマルジョンコートにより塗布する場合、前記のプライマー処理を前記の燃料容器の最内層表面に施した後、アンカーコート用接着剤を塗布・乾燥した後、バリア材（C）を溶液コートまたはエマルジョンコートにより塗布することが、バリア材（C）からなる塗膜強度改善の観点から特に好ましい。アンカーコート用接着剤としては層間接着力が充分であれば特に限定されるものではない。例えばポリウレタン系、ポリエステル系のアンカーコート用接着剤が挙げられる。

前記アンカーコート用接着剤を塗布する方法は特に限定されず、上述の、バリア材（C）を溶液コートまたはエマルジョンコートにより塗布する方法と同様な方法が用いられる。簡便性の観点からは、バリア材（C）と同様、浸漬法により塗布することが好ましい。

このように塗布された基材を乾燥・熱処理する方法も限定されないが、好適な方法としては乾熱処理法、たとえば赤外線照射法、熱風乾燥法などが例示される。これらの赤外線照射、熱風乾燥などはそれぞれ単独で使用してもよいし、また併用することもできる。

また乾燥・熱処理の温度は30～180℃であることが好ましく、下限値については50℃以上が好ましく、最適には80℃以上である。また乾燥・熱処理の時間は5秒～10分が好ましく、さらに好適には1分～5分である。乾燥・熱処理中は条件、たとえば温度を増減させること、たとえば最初は低温で処理し、徐々に温度を上昇させることなどは自由である。

燃料容器の最内層表面にバリア材（C）を溶液コートまたはエマルジョンコートにより塗布する場合、溶液またはエマルジョンを塗布、乾燥・熱処理したあとの塗膜の厚さは特に限定されない。塗膜を厚くすることにより、燃料容器のガソリンバリア性はより改善されるが、塗膜を厚くし過ぎると、塗膜に割れなどが生じやすくなる。ガソリンバリア性と塗膜の割れ防止の兼ね合いから、塗膜の厚みは0.1～50 μ mであることが好ましく、より好適には0.3～15 μ mであり、さらに好適には0.5～10 μ mであり、最適には0.8～6 μ mである。

また、本発明者らが推奨する、もう一つの燃料容器の最内層表面をバリア材（C）からなる層で被覆する方法は、粉体塗装である。中でも、溶射法（flame spray coating）によって被覆することが、操作の簡便性、およびバリア材（C）と、燃料容器の最内層を構成するポリオレフィン（B）との接着強度の観点から特に好ましい。

燃料容器の最内層表面をバリア材（C）からなる層で被覆する方法としては、例えば、燃料容器の上底面および下底面を構成する熱成形多層

シートを作製する際に、最表面にバリア材（C）からなる層が配置されるように、共押出成形により、バリア性樹脂（A）、ポリオレフィン（B）およびバリア材（C）からなる多層シートを作成する方法がある。そして、得られた前記多層シートを、バリア材（C）からなる層が最内層となるように熱成形し、得られた熱成形多層シート同士を接合して、最内層表面がバリア材（C）からなる層で被覆された燃料容器を得ることができる。

しかしながら前記方法と比較して、本発明者らが推奨する、溶液コートまたはエマルジョンコートにより燃料容器の最内層表面をバリア材（C）からなる層で被覆する方法、あるいは粉体塗装により燃料容器の最内層表面をバリア材（C）からなる層で被覆する方法は、以下に示すような利点がある。

一つは、バリア材（C）の熱による劣化を抑制でき、その結果、バリア材（C）からなる層のガソリンバリア性を良好に保てることである。後述の通り、本発明に用いられるバリア材（C）としては、ガソリンバリア性の観点からEVOHなどのポリビニルアルコール系樹脂が好ましいが、EVOHなどのポリビニルアルコール系樹脂は酸素の存在下で長時間加熱されると、ゲル・ブツ等を生じやすくなる。したがって、一般的な多層成形において、EVOHからなる層を最表面に配置した状態で押出を続けると、EVOHからなる層に、劣化が生じることがあった。ところが、本発明者らが推奨する、溶液コートまたはエマルジョンコートにより燃料容器の最内層表面をバリア材（C）からなる層で被覆する方法、あるいは粉体塗装により燃料容器の最内層表面をバリア材（C）からなる層で被覆する方法では、かかる劣化は生じない。

また、本発明の燃料容器は、上底面および下底面を接合させて得られる燃料容器であって、前記上底面および下底面がいずれもバリア性樹脂（A）層からなる中間層と、ポリオレフィン（B）からなる内外層でなる熱成形多層シートからなる。（このような燃料容器を、以下、熱成形多層燃料容器と略記することがある。）

ここで、前述の通り、本発明に用いられるバリア材（C）としては、EVOHなどのポリビニルアルコール系樹脂が好ましいが、ポリビニルアルコール系樹脂とポリオレフィン（B）では、ポリビニルアルコール系樹脂の方が一般的に延伸性に乏しい。このため、ポリビニルアルコール系樹脂を最表面に配置した多層シートを熱成形した場合、熱成形後の多層シートが、延伸性の不良のため、局所偏肉などを生じる虞がある。

これに対し、本発明者らが推奨する、溶液コートまたはエマルジョンコートにより燃料容器の最内層表面をバリア材（C）からなる層で被覆する方法、あるいは粉体塗装により燃料容器の最内層表面をバリア材（C）からなる層で被覆する方法を採用した場合は、前記バリア性樹脂（A）層からなる中間層と、前記ポリオレフィン（B）からなる内外層でなる多層シートを熱成形した後に、前記熱成形多層シートの最表面をバリア材（C）で被覆することが可能なので、上記のような問題が生じない。

本発明の燃料容器は、多層シートを熱成形し、二つの前記熱成形多層シートの端部をヒートシールすることによって接合する（このヒートシールが行われる多層シートの端部を、以下、ヒートシール部と略記することがある）。

熱成形多層シートを作製する際に、最表面にバリア材（C）からなる層が配置されるように、共押出成形により、バリア性樹脂（A）、ポリオレフィン（B）およびバリア材（C）からなる多層シートを作成した場合、前記熱成形多層シートからなる上底面および下底面を接合する際に、ヒートシール部において、バリア材（C）からなる層同士を接合することになる。この場合、ヒートシール部分における上底面および下底面の接着強度が低下しやすくなり、燃料容器全体としての耐衝撃性が低下することがある。この状況は、共押出ブロー成形容器において、最内層をEVOHとした場合に、ピンチオフ部の接着強度が弱くなる状況と良く類似している。

しかしながら、本発明者らが推奨する、溶液コートまたはエマルジョ

ンコートにより燃料容器の最内層表面をバリア材（C）からなる層で被覆する方法、あるいは粉体塗装により燃料容器の最内層表面をバリア材（C）からなる層で被覆する方法を採用した場合は、熱成形後の多層シートのヒートシール部分にバリア材（C）を塗布しないようにすることにより、前記ヒートシール部分における、接着強度の低下を容易に回避することができる。

ガソリンバリア性に優れる、バリア性樹脂（A）層からなる中間層と、ポリオレフィン（B）からなる内外層でなる熱成形多層燃料容器を得ようとした場合、US 6 0 3 3 7 4 9に記載されているように、中間層のバリア性樹脂（A）を内層側に配置する方法、すなわち、バリア性樹脂（A）が内層よりの熱成形多層燃料容器を作成する方法も考えられる。この方法と、本発明の、上底面および下底面を接合させて得られる燃料容器であって、前記上底面および下底面がいずれもバリア性樹脂（A）層からなる中間層と、ポリオレフィン（B）からなる内外層でなる熱成形多層シートからなり、かつ、前記燃料容器の最内層表面をバリア材（C）からなる層が被覆してなる燃料容器を比較した場合、本発明の燃料容器には、以下のような利点がある。

一つは、前述の通り、最内層側のポリオレフィン（B）の膨潤が抑制されるため、燃料容器全体のリサイクル性が向上することである。さらに、最内層にバリア材（C）が配置されているため、ガソリンバリア性の観点からも本発明の燃料容器が有利である。

また、バリア性樹脂（A）が内層寄りの熱成形多層燃料容器は、ヒートシール部の接着強度が不十分になることがある。これに対し、本発明の燃料容器は、熱成形多層シートにおいて、中間層のバリア性樹脂（A）を中央部分に配置することが可能であり、さらに、上述の通り、多層シートのヒートシール部分にバリア材（C）を被覆しないようにすることにより、前記ヒートシール部分における接着強度の低下を容易に回避することができる。このため、優れたガソリンバリア性と耐衝撃性を兼ね備えた燃料容器を得ることが可能である。

また、本発明者らが詳細な検討を行った結果、熱成形多層燃料容器では、バリア性樹脂（A）が内層寄りに配置することにより、燃料容器胴部の耐衝撃性が低下することが明らかになった。前述のUS 6 0 3 3 7 4 9には、バリア性樹脂を内層寄りに配置することで燃料容器の耐衝撃性が改善されると記載されているが、それと全く異なる結果が得られたことになる。この理由は明らかではないが、US 6 0 3 3 7 4 9の実施例で用いられている燃料容器は共押出ブロー成形容器であり、製法が異なることが原因の一つとして考えられる。

また共押出ブロー成形容器では、衝撃を受けた際に、多くの場合燃料容器本体の胴部が破損する前にピンチオフ部が破損する。このため、燃料容器全体の耐衝撃性を向上させる場合には、ピンチオフ部の耐衝撃性を向上させることが最も有効であり、燃料容器本体胴部の耐衝撃性については、余り詳細な検討が行われていなかったことが考えられる。

これに対し、熱成形多層燃料容器では、ヒートシール部分の設計や、ヒートシール条件を工夫することにより、ヒートシール部分の耐衝撃性をある程度向上させることができる。その結果、衝撃を受けた際に、ヒートシール部分より先に容器本体胴部が破損する状況が発生するようになり、燃料容器本体胴部の耐衝撃性について、詳細な検討を行う必要が生じてきたのである。

本発明者らの検討によれば、熱成形多層燃料容器に衝撃を加えた場合の、容器胴部の破損は、通常、バリア性樹脂（A）からなる層の破断から生じる。実際に、バリア性樹脂（A）からなる中間層に、接着性樹脂を介して高密度ポリエチレンからなる内外層を配置してなる熱成形多層燃料容器を、さまざまな高さから落下させて衝撃を与えた結果、燃料容器本体の胴部が完全に破損していない場合でも、バリア性樹脂（A）からなる層に破断が生じる現象が見られた（バリア性樹脂（A）層の破断は、衝撃を付与させた後の熱成形多層燃料容器のヒートシール部を切断し、上底面および下底面に分断した後、内層および接着性樹脂層を、熱キシレンにより溶解させることで観察することが可能である）。

そして、特に熱成形多層燃料容器において、バリア性樹脂（Ａ）層を内層側に配置した場合に、バリア性樹脂（Ａ）層が破断しやすく、さらに、容器本体の胴部が完全に破断する落下高さも低下する傾向が見られた。この理由は明らかではないが、熱成形多層燃料容器に落下衝撃を加えた場合、外層側から衝撃が加わり、内層側に近いほど、その応力が大きく伝わることを考えられる。その結果、バリア性樹脂（Ａ）層を内層寄りに配置した熱成形多層燃料容器では、バリア性樹脂（Ａ）層の破断が生じやすくなることが予想される。

さらに、耐衝撃性が低いバリア性樹脂（Ａ）層が破断した場合、それをきっかけに容器胴部全体に破断が生じることが考えられる。その場合、バリア性樹脂（Ａ）層を内層側に配置することにより、バリア性樹脂（Ａ）層よりも内側に存在する樹脂層の厚みが小さくなるため、容器胴部全体に、破断が発生しやすくなることが推測される。

これに対し、本発明の燃料容器は、最内層がバリア材（Ｃ）で被覆されているため、バリア性樹脂（Ａ）層を内層寄りにしなくても、優れたガソリンバリア性を有する燃料容器を得ることができる。その結果、耐衝撃性とガソリンバリア性を兼ね備えた燃料容器を得ることができる。

特に、本発明者らが推奨する、溶液コートまたはエマルジョンコートにより燃料容器の最内層表面をバリア材（Ｃ）からなる層で被覆する方法、あるいは粉体塗装により燃料容器の最内層表面をバリア材（Ｃ）からなる層で被覆する方法を採用した場合に、より好ましい結果が得られる。

すなわち、溶液コートまたはエマルジョンコートによりバリア材（Ｃ）からなる塗膜を形成した場合、あるいは粉体塗装によりバリア材（Ｃ）からなる塗膜を形成した場合は、押出成形によりフィルムを作成した場合とは異なり、バリア材（Ｃ）からなる層に、全く配向が掛かっていない。このため、衝撃を受けた場合も、ある一定の方向のみに衝撃が伝播することがないため、塗膜のひび割れ等の発生が抑制される。このため、最内層にバリア材（Ｃ）を配置しているにも関わらず、燃料容器が良好

な耐衝撃性を維持することができる。

溶液コートまたはエマルジョンコートにより燃料容器の最内層表面をバリア材（C）からなる層で被覆する方法を採用した場合、バリア材（C）からなる塗膜の厚みを薄くしやすいという利点がある。すなわち、バリア材（C）からなる溶液またはエマルジョンに含まれる樹脂の濃度を調整することにより、バリア材（C）からなる塗膜の厚みを適切に調節できる。バリア材（C）の厚みを薄くすることにより、コスト的なメリットが得られる他、塗膜のひび割れの発生が、さらに抑制される。

一方、燃料容器の最内層表面をバリア材（C）からなる層で被覆する方法が粉体塗装である場合、特に好適な実施態様では、前記粉体塗装方法が溶射法であるが、溶射法では、溶液コートまたはエマルジョンコートのように、バリア材（C）からなる塗膜を薄くすることは容易ではない。溶射法によりバリア材（C）を塗布する際に用いるスプレーガンを小型化することにより、ある程度バリア材（C）からなる塗膜の厚みを薄くすることができるが、そのような小型化されたスプレーガンで、自動車用燃料タンクのような、サイズの大きな燃料容器の最内層表面を被覆するのは労力的に無駄が多い。

しかしながら、粉体塗装により燃料容器の最内層表面をバリア材（C）からなる層で被覆する方法は、溶液コートまたはエマルジョンコートと比較して、以下の点で優れている。一つは、バリア材（C）は必ずしも良溶媒を有するものではなく、溶液またはエマルジョンを作製することが困難な場合があるため、溶液コートまたはエマルジョンコートでは、使用可能なバリア材（C）が限定される虞があるが、粉体塗装ではそのような制限がないことである。

さらに、良好なガソリンバリア性を有するバリア材（C）として用いられる樹脂は、通常、大きな溶解性パラメーターを有する。具体的には、本発明に用いられるバリア材（C）として、特に好適なものはEVOHであるが、その溶解性パラメーター（Fedorsの式より算出）は一般に11を超えるものが多い。これに対して、本発明の熱成形多層燃料

容器の内外層に用いられる高密度ポリエチレンの溶解性パラメーター（Fedorsの式より算出）は、一般的に6～7程度である。このため、EVOHと高密度ポリエチレンでは樹脂同士の親和性が低く、両者を積層した場合、通常、十分な層間接着性は得られない。例えば、EVOHと高密度ポリエチレンを共押出成形法で積層する場合には、層間剥離を抑制するために、通常は接着性樹脂を介して積層される。

それゆえ、EVOHを用いて、高密度ポリエチレンからなる基材を溶液コートまたはエマルジョンコートにより被覆する場合は、前記基材およびEVOHを強固に接着するためには、前記基材にプライマー処理を行った後にアンカーコート剤を塗布・乾燥した後に、溶液コートまたはエマルジョンコートを行うことが強く推奨される。しかしながら、かかる基材の前処理工程は煩雑であり、コスト的にも不利になる。

ところが、本発明者らが詳細な検討を行った結果、ポリオレフィン（B）からなる基材に、バリア材（C）を粉体塗装することにより、何ら特別なプライマー処理等を行う必要なく、バリア材（C）からなる塗膜が、ポリオレフィン（B）からなる基材に強固に接着されることを見出した。

本発明においては、好適な実施態様ではポリオレフィン（B）としては高密度ポリエチレンが用いられ、バリア材（C）としてはEVOHが用いられる。上記のように、溶液コートまたはエマルジョンコートではEVOHと高密度ポリエチレンとの間には、煩雑なプライマー処理などを行わなければ、必ずしも十分な層間接着性が得られない。また、樹脂同士を溶融して積層する共押出成形法によっても、EVOHと高密度ポリエチレンは十分な層間接着性が得られない。それにもかかわらず、高密度ポリエチレンからなる基材にEVOHからなる粉体を溶融してから塗布した場合には、高密度ポリエチレンとEVOHとの間に、優れた層間接着性を発揮することは極めて意外な事実である。

さらに、溶液コートまたはエマルジョンコートにより燃料容器の最内層表面をバリア材（C）からなる層で被覆する方法と比較して、粉体塗

装により燃料容器の最内層表面をバリア材（C）からなる層で被覆する方法では、バリア材（C）からなる塗膜の厚みを厚くすることが容易であるため、特に、燃料容器のガソリンバリア性を重視する場合は、粉体塗装を採用することが好ましい。

また、溶液コートまたはエマルジョンコートにより燃料容器の最内層表面をバリア材（C）からなる層で被覆した後、燃料容器の最内層表面全体の中でも、特に燃料の透過が大きくなりやすい部分を、粉体塗装によりバリア材（C）からなる層で被覆することも好ましい。かかる燃料の透過が大きくなりやすい部分としては、具体的には、燃料容器の角部や、ヒートシール部の近傍などが例示される。ただし、ヒートシール部をバリア材（C）で被覆した場合、燃料容器の耐衝撃性が低下する虞がある。このため、ヒートシール部を何らかの方法でマスキングした後、ヒートシール部の近傍をバリア材（C）で被覆する方法が好ましい。前記マスキング方法は特に限定されないが、ヒートシール部に板（アルミ板など）などを置く方法や、ヒートシール部にテープ（アルミテープなど）を貼り付ける方法などが好適なものとして例示される。

粉体塗装により燃料容器の最内層表面をバリア材（C）からなる層で被覆する場合、バリア材（C）からなる塗膜の厚みは特に限定されないが、ガソリンバリア性と耐衝撃性の兼ね合いから、 $1 \sim 500 \mu\text{m}$ であることが好ましい。バリア材（C）からなる塗膜の厚みの下限はより好ましくは $5 \mu\text{m}$ 以上であり、さらに好ましくは $10 \mu\text{m}$ 以上であり、特に好ましくは $20 \mu\text{m}$ 以上であり、最適には $20 \mu\text{m}$ 以上である。また、バリア材（C）からなる塗膜の厚みの上限はより好ましくは $300 \mu\text{m}$ 以下であり、さらに好ましくは $250 \mu\text{m}$ 以下である。バリア材（C）からなる塗膜の厚みが $1 \mu\text{m}$ に満たない場合は、ガソリンバリア性が不満足になる虞がある。また、バリア材（C）からなる塗膜の厚みが $500 \mu\text{m}$ を超える場合は、塗膜の剥がれ、あるいは塗膜のひび割れが生じやすくなる虞がある。

粉体塗装により燃料容器の最内層表面をバリア材（C）からなる層で

被覆する場合、前記粉体塗装法が、溶射法であることが、バリア材（C）からなる塗膜の接着強度の観点から特に好ましい。溶射法によりバリア材（C）を塗布することにより、熱成形多層燃料容器の最内層を構成するポリオレフィン（B）とバリア材（C）が強固に接着する理由は不明であるが、ノズルにより粉体樹脂を火炎と共に基材に噴射し、粉体を熔融して基材に融着させる際に、前記火炎により、ポリオレフィン（B）からなる基材の表面が火炎処理されることにより、ポリオレフィン（B）とバリア材（C）との層間接着性が向上するものと考えられる。

溶射法によりバリア材（C）を塗布する際の、バリア材（C）からなる粉体の粒径は20～100メッシュ（JISK-8801）（すなわち20メッシュ篩を通過するもので、100メッシュ篩を通過しないもの）であることが好ましい。更に好ましくは30～100メッシュである。かかる粉体が20メッシュを通過しない粒径のものを大量に使用した場合、溶射法においてノズル部に閉塞が生じたり、塗膜平面が凹凸になりやすく、平滑な塗膜が得にくい。一方、粉体の粒径が100メッシュ篩を通過するような小さい粒径のものを大量に使用した場合、溶射時の火炎によって燃焼しやすくなり、かつ微粉体化に要するコストがかかる。

また、本発明に用いられる好適なバリア材（C）はEVOHであるが、溶射法によりバリア材（C）を塗布する場合、前記バリア材（C）として用いられるEVOHの好適なメルトフローレート（MFR）（190℃-2160g荷重下）は0.1～50g/10分、より好適には1～40g/10分、更に好適には5～30g/10分である。但し、融点が190℃付近あるいは190℃を超えるものは2160g荷重下、融点以上の複数の温度で測定し、片対数グラフで絶対温度の逆数を横軸、MFRの対数を縦軸にプロットし、190℃に外挿した値で表す。これらのEVOHは、それぞれ単独で用いることもできるし、2種以上を混合して用いることもできる。

好適な実施態様では、溶射法によりバリア材（C）を塗布する際に、

予め熱成形多層燃料容器の最内層を構成するポリオレフィン（Ｂ）を加熱しておくことが好ましい。かかる予備加熱により、バリア材（Ｃ）と、ポリオレフィン（Ｂ）との層間接着強度を、さらに改善することができる。予備加熱の際の温度は特に限定されない。好適な実施態様では、前記予備加熱の温度が４０～１６０℃であり、より好ましくは８０～１５０℃であり、さらに好ましくは１００～１５０℃である。

また、熱成形多層燃料容器の最内層を構成するポリオレフィン（Ｂ）を予備加熱する方法も特に限定されない。前記燃料容器の上底面あるいは下底面を構成する、熱成形された多層シートの全体を一度に加熱しても良い。あるいは、バリア材（Ｃ）が溶射法で塗布される、前記多層シートの表面の一部のみを加熱しても良い。後者の方法では、部分的な予備加熱と、溶射法によるバリア材（Ｃ）の塗布を繰り返すことにより、目的とする箇所の全体を塗装することができる。燃料容器が、自動車用燃料タンクのようにサイズが大きい場合は、前記多層シートの表面を、溶射法によりバリア材（Ｃ）で被覆するのに多くの時間が掛かる。このため、前記多層シートの全体を一度に加熱した場合、長時間の加熱により、前記多層シートに変形が生じる虞がある。したがって、前記多層シートの表面の部分的な予備加熱と、溶射法によるバリア材（Ｃ）の塗布を繰り返す方法を採用することが特に好ましい。

具体的な予備加熱の方法としては、特に限定されないが、本発明者らが推奨する方法は、火炎により表面を予備加熱する方法である。すなわち、前記多層シートの表面を、火炎によって目的とする温度まで加熱し、前記表面が冷却する前に、バリア材（Ｃ）を溶射法で塗布する方法が好ましい。表面の冷却を避ける観点からは、バリア材（Ｃ）を噴出させずに、火炎により目的の温度まで前記多層シートの表面を加熱した後、同じ機械でバリア材（Ｃ）を溶射法により前記表面に塗布することが好ましい。

溶射法によりバリア材（Ｃ）を、前記多層シート表面に塗布する際には、溶射法を行う機械（スプレーガンなど）のノズルと、前記多層シ-

ト表面の距離が、10～30インチであることが好ましく、より好ましくは15～20インチである。また、溶射法によりバリア材(C)を、前記多層シート表面に塗布する際には、ノズルの移動速度は1～4インチ/秒であることが好ましく、より好ましくは2～3インチ/秒である。

本発明に用いられる本発明に用いられるバリア性樹脂（Ａ）は、好適には、ガソリン透過量が $10.0 \text{ g} \cdot 20 \mu\text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{day}$ （ $40^\circ\text{C} - 65\% \text{ RH}$ で測定した値）以下の熱可塑性樹脂である。ガソリン透過量の上限はより好適には $10 \text{ g} \cdot 20 \mu\text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{day}$ 以下であり、さらに好適には $1 \text{ g} \cdot 20 \mu\text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{day}$ 以下であり、特に好適には $0.5 \text{ g} \cdot 20 \mu\text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{day}$ 以下であり、最適には $0.1 \text{ g} \cdot 20 \mu\text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{day}$ 以下である。ここでガソリン透過量の測定に用いられるガソリンは、Ref. fuel Cと呼ばれるトルエン／イソオクタン＝ $1/1$ の体積分率で混合されるモデルガソリンである。

また、好ましくは、本発明に用いられるバリア性樹脂（Ａ）は、エチレン含有量５～６０モル％、ケン化度８５％以上のエチレンービニルアルコール共重合体（ＥＶＯＨ）、ポリアミドおよび脂肪族ポリケトンからなる群より選ばれる少なくとも１種である。この中でも、ガソリンバリア性の観点から、ＥＶＯＨが最適である。

本発明の燃料容器を構成するバリア性樹脂（Ａ）として用いられるＥＶＯＨは、エチレン含有量は５～６０モル％である。エチレン含有量の下限は好適には１５モル％以上であり、より好適には２５モル％以上である。エチレン含有量の上限は好適には５５モル％以下であり、より好適には５０モル％以下である。エチレン含有量が５モル％未満の場合は、溶融成形性が不足する。一方、６０モル％を超えるとガソリンバリア性が不足する。さらに、バリア性樹脂（Ａ）として用いられるＥＶＯＨのビニルエステル成分のケン化度は８５％以上である。ビニルエステル成分のケン化度は、好ましくは９０％以上であり、より好ましくは９５％以上であり、特に好ましくは９８％以上であり、最適には９９％以上である。ケン化度が８５％未満では、ガソリンバリア性、熱安定性が不充

分となる。

EVOH製造時に用いるビニルエステルとしては酢酸ビニルが代表的なものとして挙げられるが、その他の脂肪酸ビニルエステル（プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニルなど）も使用できる。また、EVOHは共重合成分としてビニルシラン化合物0.0002～0.2モル%を含有することができる。ここで、ビニルシラン系化合物としては、たとえば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリ（ β -メトキシエトキシ）シラン、 γ -メタクリルオキシプロピルメトキシシランが挙げられる。なかでも、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランが好適に用いられる。さらに、本発明の目的が阻害されない範囲で、他の共単量体、例えば、プロピレン、ブチレン、あるいは、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸メチルもしくは（メタ）アクリル酸エチルなどの不飽和カルボン酸またはそのエステル、および、N-ビニルピロリドンなどのビニルピロリドンを共重合することも出来る。

さらに、本発明の目的を阻外しない範囲でEVOHにホウ素化合物をブレンドすることもできる。ここでホウ素化合物としては、ホウ酸類、ホウ酸エステル、ホウ酸塩、水素化ホウ素類等が挙げられる。具体的には、ホウ酸類としては、オルトホウ酸、メタホウ酸、四ホウ酸などが挙げられ、ホウ酸エステルとしてはホウ酸トリエチル、ホウ酸トリメチルなどが挙げられ、ホウ酸塩としては上記の各種ホウ酸類のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、ホウ砂などが挙げられる。これらの化合物の中でもオルトホウ酸が好ましい。ホウ素化合物をブレンドする場合、ホウ素化合物の含有量は好ましくはホウ素元素換算で20～2000ppm、より好ましくは50～1000ppmである。

また、本発明に用いられるEVOHに対し、アルカリ金属塩をアルカリ金属元素換算で5～5000ppm含有させることも、EVOHと、ポリオレフィン（B）からなる本発明の燃料容器の内外層との、層間接着性等の改善のために効果的であることから好ましい。

アルカリ金属塩のより好適な含有量はアルカリ金属元素換算で20～1000ppm、さらには30～500ppmである。ここでアルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウムなどが挙げられ、アルカリ金属塩としては、一価金属の脂肪族カルボン酸塩、芳香族カルボン酸塩、燐酸塩、金属錯体等が挙げられる。例えば、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、リン酸ナトリウム、リン酸リチウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、エチレンジアミン四酢酸のナトリウム塩等が挙げられる。中でも酢酸ナトリウム、酢酸カリウムが好適である。

また、本発明に用いられるEVOHに対しリン酸化合物を、リン酸根換算で20～500ppm、より好適には30～300ppm、最適には50～200ppm含有させることも、熱安定性の観点から好ましい。

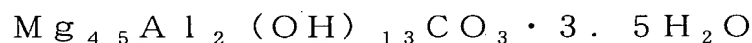
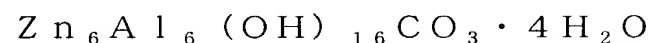
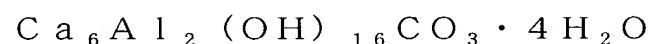
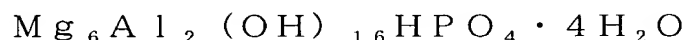
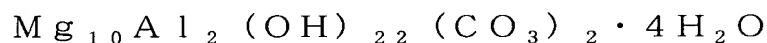
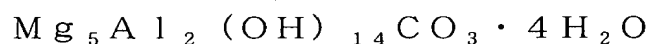
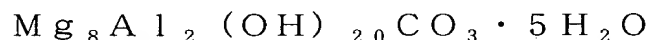
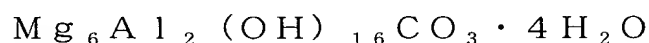
EVOH中に配合するリン酸化合物の種類は特に限定されるものではない。リン酸、亜リン酸等の各種の酸やその塩等を用いることができる。リン酸塩としては第1リン酸塩、第2リン酸塩、第3リン酸塩のいずれの形で含まれていても良く、そのカチオン種も特に限定されるものではないが、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩であることが好ましい。中でもリン酸2水素ナトリウム、リン酸2水素カリウム、リン酸水素2ナトリウム、リン酸水素2カリウムの形でリン酸化合物を添加することが好ましい。

また、本発明の燃料容器を構成するバリア性樹脂(A)として用いられるEVOHの好適なメルトフローレート(MFR)(190℃、2160g荷重下、JIS K7210に基づく)は0.1～100g/10min.、より好適には0.5～50g/10min.である。但し、融点が190℃付近あるいは190℃を超えるものは2160g荷重下、融点以上の複数の温度で測定し、片対数グラフで絶対温度の逆数を横軸、MFRの対数を縦軸にプロットし、190℃に外挿した値で表す。これらのEVOH樹脂は、それぞれ単独で用いることもできるし、2種以上を混合して用いることもできる。

また本発明の目的を阻外しない範囲で熱安定剤、紫外線吸収剤、酸化

防止剤、着色剤、グリセリンやグリセリンモノステアレートなどの可塑剤をEVOHにブレンドすることもできる。また、高級脂肪族カルボン酸の金属塩またはハイドロタルサイト化合物などを添加することは、EVOHの熱による劣化を防ぐという観点から有効である。

ここで、ハイドロタルサイト化合物としては、特に、 $M_x Al_y (OH)_{2x+3y-2z} (A)_z \cdot a H_2O$ (MはMg、CaまたはZn、Aは CO_3 または HPO_4 、x、y、z、aは正数) で示される複塩であるハイドロタルサイト化合物を挙げることができる。特に好適なものとして以下のハイドロタルサイト化合物が例示される。



また、ハイドロタルサイト化合物として、特開平1-308439号(USP4954557)に記載されているハイドロタルサイト系固溶体である、 $[Mg_{0.75} Zn_{0.25}]_{0.67} Al_{0.33} (OH)_2 (CO_3)_{0.167} \cdot 0.45 H_2O$ のようなものも用いることができる。

高級脂肪族カルボン酸の金属塩とは、炭素数8~22の高級脂肪酸の金属塩をいう。炭素数8~22の高級脂肪酸としては、ラウリン酸、ステアリン酸、ミリスチン酸などが挙げられる。金属としては、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、バリウム、アルミニウムなどが挙げられる。このうちマグネシウム、カルシウム、バリウム等のアルカリ土類金属が好適である。

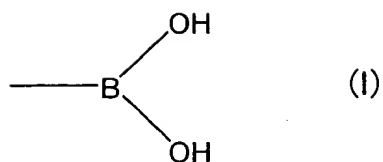
これらの高級脂肪族カルボン酸の金属塩、またはハイドロタルサイト化合物の含有量は、EVOH100重量部に対して0.01~3重量部

が好ましく、より好適には0.05～2.5重量部である。

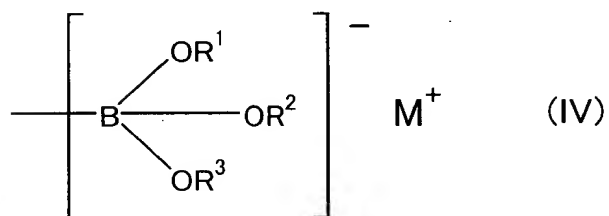
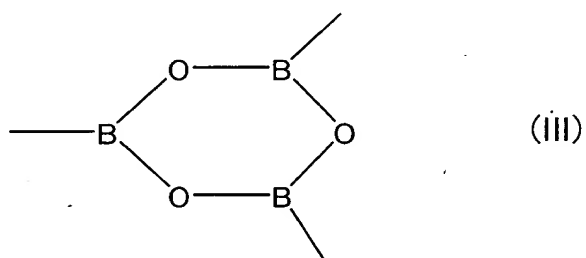
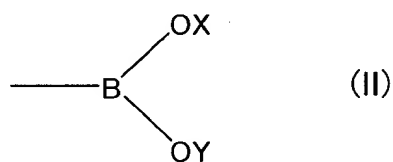
また、本発明の燃料容器を構成するバリア性樹脂（A）として、EVOHおよびボロン酸変性ポリオレフィンからなる樹脂組成物を用いることも、燃料容器の耐衝撃性を改善する観点から好ましい。ガソリンバリア性と耐衝撃性の兼ね合いから、前記樹脂組成物は、EVOH60～99重量%およびボロン酸変性ポリオレフィン1～40重量%からなることが好ましく、EVOH70～98重量%およびボロン酸変性ポリオレフィン2～30重量%からなることがより好ましく、EVOH80～98重量%およびボロン酸変性ポリオレフィン2～20重量%からなることが特に好ましい。

上記したボロン酸変性ポリオレフィンとは、ボロン酸基、ボリン酸基および水の存在下でボロン酸基またはボリン酸基に転化しうるホウ素含有基から選ばれる少なくとも一つの官能基を有するポリオレフィンである。ボロン酸基、ボリン酸基および水の存在下でボロン酸基またはボリン酸基に転化しうるホウ素含有基から選ばれる少なくとも一つの官能基を有するポリオレフィンとは、ボロン酸基、ボリン酸基あるいは水の存在下でボロン酸基またはボリン酸基に転化しうるホウ素含有基からなる群より選ばれる少なくとも一つの官能基がホウ素－炭素結合により主鎖、側鎖または末端に結合したポリオレフィンである。このうち前記官能基が側鎖または末端に結合したポリオレフィンが好ましい。ここで末端とは片末端または両末端を意味する。

またホウ素－炭素結合の炭素は後述するポリオレフィンのベースポリマーに由来するもの、あるいはベースポリマーに反応させるホウ素化合物に由来するものである。ホウ素－炭素結合の好適な例としては、ホウ素と主鎖あるいは末端あるいは側鎖のアルキレン基との結合が挙げられる。本発明においてはボロン酸基を有するポリオレフィンが好適であるので、以下この点について説明する。本発明において、ボロン酸基とは、下記式（I）で示されるものである。



また水の存在下でボロン酸基に転化しうるホウ素含有基（以下単にホウ素含有基と略記する）としては、水の存在下で加水分解を受けて上記式（I）で示されるボロン酸基に転化しうるホウ素含有基であれば、どのようなものでもよいが、代表例として下記一般式（II）で示されるボロンエステル基、下記一般式（III）で示されるボロン酸無水物基、下記一般式（IV）で示されるボロン酸塩基が挙げられる。



{式中、X、Yは水素原子、脂肪族炭化水素基（炭素数1～20の直鎖状、または分岐状アルキル基、またはアルケニル基など）、脂環式炭化水素基（シクロアルキル基、シクロアルケニル基など）、芳香族炭化水素基（フェニル基、ビフェニル基など）を表し、X、Yは同じ基でもよいし、異なっている基でもよい。またXとYは結合している基でもよい。ただしX、Yがともに水素原子である場合は除かれる。また R^1 、 R^2 、 R^3 は上記X、Yと同様の水素原子、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基を表し、 R^1 、 R^2 、 R^3 は同じ基でもよいし、異なっている基でもよい。またMはアルカリ金属またはアルカリ土類金属を表わす。また上記のX、Y、 R^1 、 R^2 、 R^3 には他の基、たとえばカルボキシ基、ハロゲン原子などを有している基でもよい。

一般式（I.I）～（I.V）で示されるボロン酸エステル具体例としては、ボロン酸ジメチルエステル基、ボロン酸ジエチルエステル基、ボロン酸ジプロピルエステル基、ボロン酸ジイソプロピルエステル基、ボロン酸ジブチルエステル基、ボロン酸ジヘキシルエステル基、ボロン酸ジシクロヘキシルエステル基、ボロン酸エチレングリコールエステル基、ボロン酸プロピレングリコールエステル基（ボロン酸1，2-プロパンジオールエステル基、ボロン酸1，3-プロパンジオールエステル基）、ボロン酸トリメチレングリコールエステル基、ボロン酸ネオペンチルグリコールエステル基、ボロン酸カテコールエステル基、ボロン酸グリセリンエステル基、ボロン酸トリメチロールエタンエステル基等のボロン酸エステル基；ボロン酸無水物基；ボロン酸のアルカリ金属塩基、ボロン酸のアルカリ土類金属塩基等が挙げられる。なお前記の水の存在下でボロン酸基またはボリン酸基に転化するホウ素含有基とは、ポリオレフィンを、水または水と有機溶媒（トルエン、キシレン、アセトンなど）との混合液体中で、反応時間10分～2時間、反応温度25℃～150℃の条件下に加水分解した場合に、ボロン酸基またはボリン酸基に転化する基を意味する。

前記官能基の含有量は特に制限はないが、 $0.0001 \sim 1 \text{ meq/g}$ (ミリ当量/g) が好ましく、特に、 $0.001 \sim 0.1 \text{ meq/g}$ が好ましい。

ホウ素含有基を有するポリオレフィンのベースポリマーとしてはエチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブテン、3-メチルペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン等の α -オレフィン類で代表されるオレフィン系単量体等が挙げられる。

ベースポリマーはこれらの単量体の一種または二種あるいは三種以上からなる重合体として使用される。これらのベースポリマーのうち、特にエチレン系重合体 {超低密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体の金属塩 (Na, K, Zn系イオノマー)、エチレン-プロピレン共重合体} が好適なものとして挙げられる。

次に本発明に用いるボロン酸基およびホウ素含有基を有するオレフィン系重合体の代表的製法について述べる。ボロン酸基あるいは水の存在によりボロン酸基に転化しうるホウ素含有基を有するオレフィン系重合体は、窒素雰囲気下で炭素-炭素二重結合を有するオレフィン系重合体にボラン錯体およびホウ酸トリアルキルエステルを反応させることによって、ボロン酸ジアルキルエステル基を有するオレフィン系重合体を得た後、水あるいはアルコール類を反応させることによって得られる。この製法において原料として末端に二重結合を有するオレフィン系重合体を使用すれば、末端にボロン酸基あるいは水の存在によりボロン酸基に転化しうるホウ素含有基を有するオレフィン系重合体を得られ、側鎖または主鎖に二重結合を有するオレフィン系重合体を原料として使用すれば、側鎖にボロン酸基あるいは水の存在によりボロン酸基に転化しうるホウ素含有基を有するオレフィン系重合体を得られる。

原料の二重結合を有するオレフィン系重合体の代表的製法としては、

(1) 通常のオレフィン系重合体の末端に微量に存在する二重結合を利用する方法；(2) 通常のアレフィン系重合体を無酸素条件下、熱分解し、末端に二重結合を有するオレフィン系重合体を得る製法；(3) オレフィン系単量体とジエン系重合体の共重合によりオレフィン系単量体とジエン系単量体との共重合体を得る製法；が挙げられる。1) については、公知のアレフィン系重合体の製法を用いることができるが、特に、連鎖移動剤として水素を用いず、重合触媒としてメタロセン系重合触媒を用いる製法（例えば、DE 4 0 3 0 3 9 9）が好ましい。(2) については、公知の方法（例えば、US 2 8 3 5 6 5 9, 3 0 8 7 9 2 2）によりオレフィン系重合体を窒素雰囲気下や真空条件下等の無酸素条件下で 3 0 0℃～5 0 0℃の温度で熱分解することによって得られる。(3) については公知のチーグラ一系触媒を用いたオレフィンージエン系重合体の製法（例えば、特開昭 5 0－4 4 2 8 1、DE 3 0 2 1 2 7 3）を用いることができる。

上記の(1) および(2)の方法で得られた二重結合を有するオレフィン系重合体を原料とすることで、末端にボロン酸基、ボリン酸基および水の存在下でボロン酸基またはボリン酸基に転化しうるホウ素含有基から選ばれる少なくとも一つの官能基が結合したポリオレフィンが得られる。また、(3)の方法で得られた二重結合を有するオレフィン系重合体を原料とすることで、前記官能基が側鎖に結合したポリオレフィンが得られる。

ボラン錯体としては、ボランーテトラヒドロフラン錯体、ボランージメチルスルフィド錯体、ボランーピリジン錯体、ボランートリメチルアミン錯体、ボランートリエチルアミン等が好ましい。これらのなかで、ボランートリエチルアミン錯体およびボランートリメチルアミン錯体がより好ましい。ボラン錯体の仕込み量はオレフィン系重合体の二重結合に対し、1／3当量から10当量の範囲が好ましい。ホウ酸トリアルキルエステルとしては、トリメチルボレート、トリエチルボレート、トリプロピルボレート、トリブチルボレート等のホウ酸低級アルキルエス

テルが好ましい。ホウ酸トリアルキルエステルの仕込み量はオレフィン系重合体の二重結合に対し1から100当量の範囲が好ましい。溶媒は特に使用する必要はないが、使用する場合は、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、シクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、デカリン等の飽和炭化水素系溶媒が好ましい。

導入する反応は、反応温度25℃～300℃、好ましくは100～250℃、反応時間1分～10時間、好ましくは5分～5時間行うのがよい。

水あるいはアルコール類を反応させる条件としては通常、トルエン、キシレン、アセトン、酢酸エチル等の有機溶媒を反応溶媒として用い、水またはメタノール、エタノール、ブタノール等のアルコール類；エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、ネオペンテルグリコール、グリセリン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール等の多価アルコール類をボロン酸基に対し、1～100等量以上の大過剰量を用い、25℃～150℃の温度で1分～1日程度反応を行うことによって得られる。なお、前記の官能基の中でボロン酸基に転化しうるホウ素含有基とは、水または水と有機溶媒（トルエン、キシレン、アセトンなど）との混合溶媒中で、反応時間10分～2時間、反応温度25℃～150℃の条件下に加水分解した場合に、ボロン酸基に転化しうる基を意味する。

本発明の燃料容器を構成するバリア性樹脂（A）として用いられるポリアミドは、アミド結合を有する重合体であって、例えば、ポリカプロアミド（ナイロンー6）、ポリウンデカンアミド（ナイロンー11）、ポリラウリルラクタム（ナイロンー12）、ポリヘキサメチレンアジパミド（ナイロンー6,6）、ポリヘキサメチレンセバカミド（ナイロンー6,12）の如き単独重合体、カプロラクタム／ラウリルラクタム共重合体（ナイロンー6／12）、カプロラクタム／アミノウンデカン酸重合体（ナイロンー6／11）、カプロラクタム／ ω -アミノノナン酸重合体（ナイロンー6,9）、カプロラクタム／ヘキサメチレンジアンモ

ニウムアジペート共重合体（ナイロンー6／6，6）、カプロラクタム／ヘキサメチレンジアンモニウムアジペート／ヘキサメチレンジアンモニウムセバケート共重合体（ナイロンー6／6，6／6，12）、アジピン酸とメタキシレンジアミンとの共重合体（以下、MXD-6と略記することがある）、あるいはヘキサメチレンジアミンとm，p-フタル酸との共重合体である芳香族系ナイロンなどが挙げられる。これらのポリアミドは、それぞれ単独で用いることもできるし、2種以上を混合して用いることもできる。

これらのポリアミドの中でも、ガソリンバリア性の観点からはナイロンー6を用いることが好ましい。

本発明の燃料容器を構成するバリア性樹脂（A）として用いられる脂肪族ポリケトンとは、一酸化炭素-エチレン系共重合体であり、一酸化炭素-エチレン共重合体としては、一酸化炭素とエチレンとを共重合して得たもの、または一酸化炭素とエチレンを主体とし、これにエチレン以外の不飽和化合物を共重合して得たものが挙げられる。ここで、エチレン以外の不飽和化合物としては、炭素数3以上の α -オレフィン、スチレン、ジエン、ビニルエステル、脂肪族不飽和カルボン酸エステルなどが挙げられる。共重合体としては、ランダム共重合体、交互共重合体などが挙げられるが、結晶性が高くなる交互共重合体がバリア性の面で好ましい。

交互共重合体のなかでは、一酸化炭素あるいはエチレン以外の第3成分による共重合が施されている方が、融点が低下するので、溶融安定性の観点から好ましい。共重合される単量体のうち好適なものとして α -オレフィンが挙げられ、プロピレン、ブテンー1、イソブテン、ペンテンー1、4-メチルペンテンー1、ヘキセンー1、オクテンー1、ドデセンー1などが挙げられるが、なかでも炭素数3～8個の α -オレフィンが好ましく、特にプロピレンが好適である。これら α -オレフィンの共重合量はポリケトンに対して0.5～7重量%であることが、適当な結晶性とを確保できる観点から好ましい。また、ポリケトンからなる粉

体を溶融して塗布する際の塗装性の観点からも好ましい。

また、共重合されるジエンとしては炭素数4～12個のものが好ましく、ブタジエン、イソプレン、1,5-ヘキサジエン、1,7-オクタジエン、1,9-デカジエンなどが挙げられる。ビニルエステルとしては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、などが挙げられる。脂肪族不飽和カルボン酸、その塩およびそのエステルとしては、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、マレイン酸、イタコン酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、マレイン酸モノエステル、マレイン酸ジエステル、フマル酸モノエステル、フマル酸ジエステル、イタコン酸モノエステル、イタコン酸ジエステル（これらのエステルとしてはメチルエステル、エチルエステルなどのアルキルエステルなど）、アクリル酸塩、マレイン酸塩、イタコン酸塩（これらの塩としては1価または2価の金属塩など）が挙げられる。これらの共重合単量体は一種のみでなく、二種類以上を組み合わせ用いても良い。

ポリケトンの製造方法としては、公知の方法、例えば、米国特許第2,495,286号および特開昭53-128690号、特開昭59-197427号、特開昭61-91226号、特開昭62-232434号、特開昭62-53332号、特開昭63-3025号、特開昭63-105031号、特開昭63-154737号、特開平1-149829号、特開平1-201333号、特開平2-67319号などに記載されている方法が挙げられるが、特にそれに制限されるものではない。

本発明の燃料容器を構成するバリア性樹脂（A）として用いられる脂肪族ポリケトンの好適なメルトフローレート（MFR）は、0.01～50g/10分（230℃-2160g荷重下）であり、最適には0.1～30g/10分である。

本発明に用いられるポリオレフィン（B）としては、直鎖状低密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-プロピレン共重合体、ポリプロピレン、プロピレン- α -オレフィン共重合体（炭素数4

～20の α -オレフィン)、ポリブテン、ポリペンテン等のオレフィンの単独またはその共重合体、カルボン酸変性ポリオレフィン、ボロン酸変性ポリオレフィンなどが好ましく用いられる。中でも、剛性、耐衝撃性、成形性、および耐ガソリン性の観点から、ポリオレフィン(B)として高密度ポリエチレンを用いることが特に好ましい。前記高密度ポリエチレンの密度は $0.95 \sim 0.98 \text{ g/cm}^3$ であることが好ましく、さらに好ましくは $0.96 \sim 0.98 \text{ g/cm}^3$ である。

本発明の燃料容器において、燃料容器の最内層表面をバリア材(C)からなる層で被覆する方法が、溶液コート法またはエマルジョンコート法である場合、前記燃料容器の最内層を構成するポリオレフィン(B)がボロン酸変性ポリオレフィンからなる実施態様も好ましく、前記燃料容器の最内層を構成するポリオレフィン(B)が高密度ポリエチレンおよびボロン酸変性ポリオレフィンからなる樹脂組成物でなることがさらに好ましい。

前記燃料容器の最内層を構成するポリオレフィン(B)が、実質的に高密度ポリエチレンのみからなる場合と、高密度ポリエチレンおよびボロン酸変性ポリオレフィンからなる樹脂組成物でなる場合を比較した場合、ポリオレフィン(B)が、実質的に高密度ポリエチレンのみからなる場合の方が、剛性、耐衝撃性、成形性および耐ガソリン性の観点からは優れている。しかしながら、燃料容器の最内層表面を構成するポリオレフィン(B)が、実質的に高密度ポリエチレンのみからなる場合は、燃料容器の最内層表面をバリア材(C)を溶液コート法またはエマルジョンコート法で行う際には、前述の通り、前記表面とEVOHからなる塗膜とを強固に接着するためには、前記表面にプライマー処理を行った後にアンカーコート剤を塗布・乾燥した後に、溶液コートまたはエマルジョンコートを行うことが強く推奨される。しかしながら、かかる前記表面の前処理工程は煩雑であり、コスト的にも不利になる。

一方、前記燃料容器の最内層を構成するポリオレフィン(B)が、高密度ポリエチレンおよびボロン酸変性ポリオレフィンからなる樹脂組

成物でなる場合は、驚くべきことに、表面のプライマー処理およびアンカーコート剤の塗布・乾燥という、煩雑な前処理工程を行わなくても、ポリオレフィン（Ｂ）からなる前記表面と、溶液コート法またはエマルジョンコート法により形成されたバリア材（Ｃ）からなる塗膜とを、強固に接着させることができる。このため、作業工数が大幅に低減し、コスト的にも大きなメリットが得られる。

前記燃料容器の最内層を構成するポリオレフィン（Ｂ）が、高密度ポリエチレンおよびボロン酸変性ポリオレフィンからなる樹脂組成物でなる場合、前記樹脂組成物が、高密度ポリエチレン５０～９９重量％およびボロン酸変性ポリオレフィン１～５０重量％からなることが好ましく、高密度ポリエチレン６０～９５重量％およびボロン酸変性ポリオレフィン５～４０重量％からなることがより好ましく、高密度ポリエチレン６０～９０重量％およびボロン酸変性ポリオレフィン１０～４０重量％からなることがさらに好ましい。

前記樹脂組成物において、ボロン酸変性ポリオレフィンの含有量が１重量％に満たない場合、あるいは、高密度ポリエチレンの含有量が９９重量％を超える場合には、バリア材（Ｃ）からなる塗膜の接着強度の改善効果が不十分になる虞がある。また、高密度ポリエチレンの含有量が５０重量％に満たない場合、あるいは、ボロン酸変性ポリオレフィンの含有量が５０重量％を超える場合には、燃料容器本体の機械強度が不十分になる虞がある。

本発明で用いられるポリオレフィン（Ｂ）のメルトフローレート（ＭＦＲ＝１９０℃－２１６０ｇ荷重下で測定）の下限は、好適には０．０１ｇ／１０分以上であり、より好適には０．０５ｇ／１０分以上であり、さらに好適には０．１ｇ／１０分以上である。また、ＭＦＲの上限は５０ｇ／１０分以下であることが好ましく、より好適には３０ｇ／１０分以下であり最適には１０ｇ／１０分以下である。

本発明に用いられるバリア材（Ｃ）は、好適には、ガソリン透過量が４００ｇ・２０μｍ／ｍ^２・ｄａｙ（４０℃－６５％ＲＨで測定した値）

[illegible]

本発明の燃料容器は、上底面および下底面を接合させて得られる燃料容器であって、前記上底面および下底面がいずれもバリア性樹脂（Ａ）層からなる中間層と、ポリオレフィン（Ｂ）からなる内外層でなる熱成形多層シートからなる。

34

ア性樹脂（Ａ）からなる中間層と、高密度ポリエチレンからなる内外層が、接着性樹脂を介して積層してなる多層構造体でなることが好ましい。

前記接着性樹脂としては、カルボン酸変性ポリオレフィンを用いることが好ましい。本発明に用いられるカルボン酸変性ポリオレフィンとは、オレフィン、特に α -オレフィンと不飽和カルボン酸またはその無水物とからなる共重合体のことをいい、分子中にカルボキシル基を有するポリオレフィンおよびポリオレフィン中に含有されるカルボキシル基の全部あるいは一部が金属塩の形で存在しているものも含まれる。カルボン酸変性ポリオレフィンのベースとなるポリオレフィンとしては、ポリエチレン（例えば、高密度ポリエチレン（HDPE）、低密度ポリエチレン（LDPE）、直鎖状低密度ポリエチレン（LLDPE）、超低密度ポリエチレン（VLDPE）など）、ポリプロピレン、共重合ポリプロピレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-（メタ）アクリル酸エステル共重合体等の各種ポリオレフィンが挙げられるが、このうち直鎖状低密度ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体（酢酸ビニルの含有量５～５５重量％）、エチレン-アクリル酸エチルエステル共重合体（アクリル酸エチルエステルの含有量８～３５重量％）が好適であり、直鎖状低密度ポリエチレンおよびエチレン-酢酸ビニル共重合体が特に好適である。

不飽和カルボン酸としてはアクリル酸、メタアクリル酸、エタアクリル酸、マレイン酸、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、イタコン酸などが例示され、特にアクリル酸あるいはメタアクリル酸が好ましい。不飽和カルボン酸の含有量は、好ましくは０．５～２０モル％、より好ましくは２～１５モル％、さらに好ましくは３～１２モル％である。不飽和カルボン酸無水物としては無水イタコン酸、無水マレイン酸等が例示され、特に無水マレイン酸が好適である。不飽和カルボン酸無水物の含有量としては、好ましくは０．０００１～５モル％、より好ましくは０．０００５～３モル％、更に好ましくは０．００１～１モル％である。また、共重合体に含有されても良い他の単量体としては、酢酸

ビニル、プロピオン酸ビニルのようなビニルエステル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタアクリル酸メチル、メタアクリル酸イソブチル、マレイン酸ジエチルのような不飽和カルボン酸エステル、一酸化炭素などが例示される。

カルボン酸変性ポリオレフィンの金属塩における金属イオンとしては、リチウム、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属、マグネシウム、カルシウムなどのアルカリ土類金属、亜鉛などの遷移金属が例示される。カルボン酸変性ポリオレフィンの金属塩における中和度は、100%以下、特に90%以下、さらに70%以下の範囲が望ましい。中和度の下限值については、通常5%以上、特に10%以上、さらには30%以上が望ましい。

本発明に用いられるカルボン酸変性ポリオレフィンのメルトフローレート（MFR）（190℃、2160g荷重下）は、好ましくは0.01～50g/10分、より好ましくは0.05～30g/10分、さらに好ましくは0.1～10g/10分である。これらのカルボン酸変性ポリオレフィン、それぞれ単独で用いることもできるし、2種以上を混合して用いることもできる。

本発明でいう熱成形とは、シート等を加熱して軟化させた後に、金型形状に成形することをいう。成形方法としては、真空あるいは圧空を用い、必要により更にプラグを併せて用いて金型形状に成形する方法（ストレート法、ドレープ法、エアスリップ法、スナップバック法、プラグアシスト法など）やプレス成形する方法などが好適なものとして挙げられる。成形温度、真空度、圧空の圧力または成形速度等の各種成形条件は、プラグ形状や金型形状または原料シートの性質等により適当に設定される。

前記多層シートを熱成形する際の成形温度は特に限定されるものではなく、成形するのに十分なだけ樹脂が軟化する温度であればよいが、前記多層シートの構成によってその好適な温度範囲は異なる。

例えば、前記多層シートを熱成形する際には、加熱によるシートの溶解が生じたり、ヒーター板の金属面の凹凸がフィルムに転写したりするほど高温にはせず、一方賦形が十分でないほど低温にしないことが望ましい。具体的な成形温度としては、130～200℃であることが好ましく、135～195℃であることがより好ましく、140～190℃であることがさらに好ましい。

なお、上記熱成形の作業性を向上させる観点からは、ヒートシール部分を多少大きめになるような条件で熱成形を行い、熱成形が行われた後に、不要な部分をカッターなどで切断することが好ましい。前記の切断された不要部分を、以下、トリム(trim)と称する。

このようにして得られた熱成形多層シートからなる上底面および下底面を、前記熱成形多層シートの端部同士をヒートシールすることによって接合することによって、本発明の燃料容器が得られる。本発明者らが特に推奨する実施態様では、前記熱成形多層シートの端部同士をヒートシールする前に、ヒートシール後に形成される容器の最内層となる側の表面を、溶液コート、エマルジョンコート、または粉体塗装により、バリア材(C)で被覆してから、前記熱成形多層シートの端部同士がヒートシールされ、本発明の燃料容器が得られる。

本発明の燃料容器の、上底面および下底面を構成する熱成形多層シートは、バリア性樹脂(A)層からなる中間層と、ポリオレフィン(B)からなる内外層でなる。その好適な層構成としては、バリア性樹脂をA、高密度ポリエチレンをHDPE、接着性樹脂をAD、成形時に発生するトリムなどのスクラップからなる回収物をREG(回収層:regrind layer)として表記すると、HDPE/AD/A/AD/HDPE、HDPE/AD/A/AD/REG、HDPE/AD/A/AD/REG/HDPEなどが好適なものとして示される。但し、前記熱成形多層シートの層構成は上記の層構成に限定されるものではない。また、REG(回収層)をHDPE層もしくはAD層にブレンドしてもよい。

一般的には、高密度ポリエチレンからなる層よりも回収層の方が機械

強度が弱くなることが多い。前記燃料容器が外部から衝撃を受けた場合には、衝撃に対する応力が容器内層側で働き、容器にひずみを生じさせ、場合によっては破損が起こることから、本発明の燃料容器においては、強度的に弱い回収層を、バリア性樹脂（A）からなる層よりも外層側に配置することが好適である。しかしながらトリムの発生が多い時など、多量の樹脂をリサイクル必要がある場合は、バリア性樹脂（A）からなる層の両側に回収層を配置することが好適である。

熱成形多層シートの厚み構成に関しても特に限定されるものではないが、成形性およびコスト等を考慮した場合、全体厚みに対するバリア性樹脂（A）からなる層の厚み比は1～20%が好適である。具体的には、全体厚みが1000～7000 μ mであり、バリア性樹脂（A）からなる層の厚みが50～500 μ mであることが好適である。

本発明の燃料容器は、上述のようにガソリンバリア性および耐衝撃性に優れているため、特に、自動車用ガソリントankとして用いることが好ましい。

実施例（Examples）

以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこの実施例に限定されるものではない。

（1-1）バリア性樹脂（A）の燃料透過量の測定

以下に示すように、検体のバリア性樹脂（A）からなる層を含む積層体を調製し、この積層体の燃料透過量を調べ、これを所定の厚みのバリア性樹脂（A）における透過量に換算した。

高密度ポリエチレン（HDPE）としてPaxxon製BA46-055（密度0.970g/cm³、190℃-2160gにおけるMFR=0.03g/10分）を、接着性樹脂（Tie）として三井化学製ADMER GT-6A（190℃-2160gにおけるMFR=0.94g/10分）を用いた。検体のバリア性樹脂（A）、上記高密度ポリエチレン、および上記接着性樹脂を別々の押出機に仕込み、高密度ポリ

エチレン／接着性樹脂／バリア性樹脂（A）／接着性樹脂／高密度ポリエチレン（膜厚み $50\text{ }\mu\text{m}$ ／ $5\text{ }\mu\text{m}$ ／ $10\text{ }\mu\text{m}$ ／ $5\text{ }\mu\text{m}$ ／ $50\text{ }\mu\text{m}$ ）の構成を有する全層厚み $120\text{ }\mu\text{m}$ の共押出シートを成形装置により得た。上記押出成形においては、高密度ポリエチレンを直径 65 mm 、 $L/D=24$ の一軸スクリューを備えた押出機（バレル温度 $170\sim 210^{\circ}\text{C}$ ）から、接着性樹脂を直径 40 mm 、 $L/D=22$ の一軸スクリューを備えた押出機（バレル温度 $160\sim 210^{\circ}\text{C}$ ）から、そしてバリア性樹脂（A）を直径 40 mm 、 $L/D=22$ の一軸スクリューを備えた押出機（バレル温度 $170\sim 210^{\circ}\text{C}$ ）からフィードブロック型ダイ（幅 600 mm ；設定温度 210°C ）に導き、共押出シート（a 1）を得た。

上記共押出シート（a 1）の片面をアルミテープ（エフピー化工株式会社製、商品名アルミシール）を用いて被覆し、アルミニウム被覆シート（b 1）を得た。

共押出シート（a 1）およびアルミニウム被覆シート（b 1）をそれぞれ $210\text{ mm}\times 300\text{ mm}$ の大きさにカットした。カットしたそれぞれのシートを、サイズが $210\text{ mm}\times 150\text{ mm}$ となるように中央で折り曲げ、富士インパルス製ヒートシーラー T-230 を使用し、ダイヤル 6 にてシール幅 10 mm になるように任意の二辺をヒートシールして、パウチを作製した。このようにして、共押出シートのみでなるパウチ（a 2）およびアルミニウム被覆パウチ（b 2）を得た。アルミニウム被覆パウチについては、アルミニウム層が外側となるように作製された。

それぞれのパウチの開口部からモデルガソリンとして Ref. fuel C（トルエン／イソオクタン＝ $50/50$ 体積％）を 200 ml 入れ、開口部を上述した方法と同様にシール幅 10 mm となるようにヒートシールした。

ガソリンを含む各パウチを防爆型恒温恒湿槽（ $40^{\circ}\text{C}-65\%\text{RH}$ ）内に放置し、7 日置きに 3 ヶ月間パウチの重量を測定した。このような

試験を、共押出シートのみでなるパウチ（a 2）およびアルミニウム被覆パウチ（b 2）のそれぞれ5個について行い、放置前と各放置時間後の該パウチの重量変化を読みとり、放置時間とパウチの重量変化量の傾きからガソリン透過量（燃料透過量）を算出した。

共押出シートのみでなるパウチ（a 2）の燃料透過量はパウチ表面とヒートシール部の双方からの燃料透過量の和を示し、アルミニウム被覆パウチ（b 2）の燃料透過量はヒートシール部分からの燃料透過量を示す。

{(a 2) からの透過量} - {(b 2) からの透過量} をバリア性樹脂（A）の層厚み $10\ \mu\text{m}$ あたりの燃料透過量とした。これをバリア性樹脂（A）の層厚み $20\ \mu\text{m}$ あたりの透過量に換算し、得られた値をバリア性樹脂（A）の燃料透過量（ $\text{g} \cdot 20\ \mu\text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{day}$ ）とした。

（1-2）バリア材（C）の燃料透過量の測定

バリア性樹脂（A）と同様の方法を用いて、燃料透過量を測定した。

合成例 1（Synthesis Example 1）

冷却器、攪拌機および滴下ロート付きセパラブルフラスコに超低密度ポリエチレン {MFR $7\ \text{g} / 10\ \text{分}$ (210°C - 荷重 $2160\ \text{g}$) 密度 $0.89\ \text{g} / \text{cm}^3$ 、末端二重結合量 $0.048\ \text{meq} / \text{g}$ } $1000\ \text{g}$ 、デカリン $2500\ \text{g}$ を仕込み、室温で減圧することにより脱気を行った後、窒素置換を行った。これにホウ酸トリメチル $78\ \text{g}$ 、ボランートリエチルアミン錯体 $5.8\ \text{g}$ を添加し、 200°C で4時間反応後、蒸留器具を取り付けさらにメタノール $100\ \text{ml}$ をゆっくり滴下した。メタノール滴下終了後、減圧蒸留により、メタノール、ホウ酸トリメチル、トリエチルアミン等の低沸点の不純物を留去した。さらにエチレングリコール $31\ \text{g}$ を添加し、10分間攪拌後、アセトンに再沈し、乾燥することにより、ボロン酸エチレングリコールエステル基量 $0.027\ \text{meq} / \text{g}$ 、MFR $5\ \text{g} / 10\ \text{分}$ (210°C - 荷重 $2160\ \text{g}$) のボロン酸

変性超低密度ポリエチレンを得た。

実施例 1 (Example 1)

高密度ポリエチレン (HDPE) として Paxxon 製 BA46-055 (密度 0.970 g/cm^3 、 $190^\circ\text{C}-2160 \text{ g}$ における MFR = 0.03 g/10分) を、接着性樹脂として三井化学製 ADMER GT-6A ($190^\circ\text{C}-2160 \text{ g}$ における MFR = 0.94 g/10分) を用いた。そして、合成例 1 で得られたボロン酸変性超低密度ポリエチレン 10 重量部およびエチレン含量 32 mol%、ケン化度 99.5 mol%、 $190^\circ\text{C}-2160 \text{ g}$ における MFR = 1.3 g/10分 の EVOH (ガソリンバリア性 = $0.003 \text{ g} \cdot 20 \mu\text{m/m}^2 \cdot \text{day}$) 90 重量部を二軸スクリュートタイプのベント式押出機に入れ、窒素の存在下 220°C で押出しペレット化を行い、樹脂組成物ペレットを得た。前記樹脂組成物 (ガソリンバリア性 = $0.003 \text{ g} \cdot 20 \mu\text{m/m}^2 \cdot \text{day}$) を、バリア性樹脂 (A) として用いた。前記の高密度ポリエチレン、接着性樹脂および EVOH をそれぞれ別々の押出機に仕込み、高密度ポリエチレン/接着性樹脂/バリア性樹脂 (A)/接着性樹脂/高密度ポリエチレン (各層厚み $1350 \mu\text{m}/90 \mu\text{m}/120 \mu\text{m}/90 \mu\text{m}/1350 \mu\text{m}$) の構成を有する全層厚み $3000 \mu\text{m}$ の共押出多層シート (a1) を成形装置により得た。

上記押出成形においては、高密度ポリエチレンが直径 65 mm、 $L/D=24$ の一軸スクリュートを備えた押出機を $170 \sim 210^\circ\text{C}$ の温度とし、接着性樹脂は直径 40 mm、 $L/D=22$ mm の一軸スクリュートを備えた押出機を $160 \sim 210^\circ\text{C}$ の温度とし、バリア性樹脂 (A) は直径 40 mm、 $L/D=22$ の一軸スクリュートを備えた押出機を $170 \sim 210^\circ\text{C}$ の温度とし、フィードブロック型ダイ (幅 600 mm) を 210°C で運転し、前記共押出多層シート (a1) を得た。

次に前記共押出多層シート (a1) を $20 \text{ cm} \times 30 \text{ cm}$ に切断した後、浅野製作所製の熱成形機にセットし、成形物の寸法が縦 10 cm、

横 20 cm、深さ 5 cm となるように 190℃にて熱成形を行った。

このようにして得られた熱成形多層シートのヒートシール部において、前記ヒートシールの幅が 1 cm となるように不要部を切断し、熱成形多層シート (a 2) を得た。得られた熱成形多層シート (a 2) の表面積は約 0.05 m² であった。

一方、バリア材 (C) として、エチレン含有量 48 モル%、ケン化度 99.6%、MFR = 13.1 g / 10 分 (190℃ - 2160 g 荷重) の EVOH からなるペレットを、低温粉碎機 (液体窒素使用) を用いて粉碎し、粉体を得た。得られた粉体を篩にかけ、40 メッシュ篩は通過するが、100 メッシュ篩は通過しない粉体のみを採取した。

得られた粉体バリア材 (C) を、上記の方法で作製した熱成形多層シート (a 2) の内面 (二つの熱成形多層シートの端部同士を接合した場合に、最内層側になる表面) に、以下に示すようにして、溶射法にて塗布厚みが 100 μm となるように、ヒートシール部分を除く全面に吹き付け、大気中で放冷した (ヒートシール部分には、アルミ板を上に乗せることで、バリア材 (C) の付着を防止した)。

すなわち、イノテックス (Innotex) 製のスプレーガンを用い、まずバリア材 (C) を含まずに炎だけで、前記熱成形多層シート (a 2) の内面が、130℃に達するまで加熱処理を行った。前記熱成形多層シート (a 2) の内面の温度は、コールパーマーインストルメント (Coleparmer Instrument) 製 J タイプの温度計を用いて測定した。

次に炎と粉体バリア材 (A) を同時にスプレーガンから溶射し、前記熱成形多層シート (a 2) の内面を、前記バリア材 (C) で被覆した。なお、前記溶射法はコート面から約 17 インチの距離から、ノズルの移動速度が 2 ~ 3 インチ / 秒程度になるようにして実施し、塗膜厚みが 100 μm 程度になるようにした。

以上のようにして得られた、ヒートシール部分を除く内面が、前記バリア材 (C) で被覆された前記熱成形多層シート (a 2) を 2 個用意し、互いにヒートシール部分をヒートシールし、モデル燃料容器を作成した。

得られたモデル燃料容器を用いて、以下の方法で燃料透過量および落下強度を評価した。評価結果を表1に示す。

(1) ガソリン透過量の測定

上記のようにして得られたモデル燃料容器の10 cm×20 cmの面に直径3 cmの穴を開けた。以後この開口部を持つ面を上面とした。この開口部からモデルガソリンとして Ref. fuel C (トルエン/イソオクタン=50/50体積%)を180 ml入れ、開口部を5×5 cm、厚さ0.5 mmのアルミ板をエポキシ系接着剤にて強固に接着させた。この際、該エポキシ系接着剤が燃料容器の開口部の断面部も充分被覆するように注意しながら塗布した。

前記モデルガソリン入り燃料容器を防爆型恒温恒湿槽(40℃-65%RH)内に2週間放置した。2週間後に該燃料容器の重量を測定し、この時点での重量を初期値とした。重量を測定した後、再度、前記モデルガソリン入り燃料容器を防爆型恒温恒湿槽に放置し、3ヶ月後の重量を測定した。該燃料容器の3ヶ月間の重量減少量からガソリン透過量を算出した。

(2) 落下強度の測定

上記のようにして得られたモデル燃料容器において、同様に直径3 cmの開口部を設け、この開口部からモデルガソリンの代わりに市販の不凍液を180 ml投入した。この開口部をアルミテープ(エフピー化工株式会社製、商品名アルミシール)を用いて被覆した。この不凍液入り熱成形燃料容器を-40℃の恒温槽に6時間以上放置した。次にこのサンプルを10 mの高さから開口部が常に上になるようにして10個落とし、割れた熱成形燃料容器の数を見た。

実施例2 (Example 2)

実施例1において、バリア性樹脂(A)としてエチレン含量32 mol%、ケン化度99.5 mol%、190℃-2160 gにおけるMFR=1.3 g/10分のEVOH(ガソリンバリア性=0.003 g・

20 $\mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$) を用いたを用いた以外は、実施例 1 と同様に
してモデル燃料容器を作成し、評価を行った。評価結果を表 1 に示す。

実施例 3 (Example 3)

バリア材 (C) として、エチレン含量 32 mol %、ケン化度 99.5 mol %、190℃-2160 g における MFR = 4.0 g / 10 分の EVOH (ガソリンバリア性 = 0.003 g · 20 $\mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$) を用い、前記 EVOH からなる溶液を以下の手順に従って調整した。

まず、攪拌器と玉付きクーラーを取り付けた三口フラスコを 70℃ のウォーターバスに設置した。続いて n-PrOH と水の混合溶媒 (50 / 50 重量比) 850 g を前記三口フラスコに注ぎ、攪拌しながら、前記 EVOH 150 g を徐々に添加した。攪拌しながらウォーターバスの温度を上昇させ、前記 EVOH が完全に溶解するまで攪拌を続け、EVOH 溶液 (EVOH 濃度 : 15 重量%) を得た。

実施例 1 と同様にして作製した熱成形多層シート (a2) の内面 (二つの熱成形多層シートの端部同士を接合した場合に、最内層側になる表面) に、以下に示すようにして、上記作成した EVOH 溶液 (EVOH 濃度 : 20 重量%) を塗布した。

まず、前記熱成形多層シート (a2) の内面を、ガスバーナー (三ツワ理化学工業株式会社製電子ガストーチ GT-5000) を使用して約 1 秒間火炎処理することでプライマー処理を行った。次いで、前記プライマー処理された前記熱成形多層シート (a2) のヒートシール部にアルミテープ (エフピー化工株式会社製、商品名アルミシール) を貼り付け、マスキングした後、前記熱成形多層シート (a2) にウレタン系アンカーコート剤 (東洋モートン (株) AD335A / Cat-10) を流し込み、10 秒間放置後、前記熱成形多層シート (a2) を傾け、前記アンカーコート剤を除去した。

このようにしてアンカーコート剤が塗布された前記熱成形多層シート (a2) を、80℃ で 3 分間乾燥した後、続いて上記バリア材 (C) 溶

液を前記熱成形多層シート（a 2）に流し込み、10秒間放置した。その後、前記熱成形多層シート（a 2）を再度傾け、前記バリア材（C）溶液を除去し、110℃で5分間乾燥した。乾燥後のバリア材（C）からなる塗膜の厚みは約10 μm だった。

上記のようにして得られた、内面側がバリア材（C）で被覆されてなる熱成形多層シート（a 2）の、ヒートシール部に貼り付けていた上記アルミテープを剥がした後、熱成形多層シート（a 2）2個の、ヒートシール部分同士をヒートシールし、モデル燃料容器を作成した。

得られたモデル燃料容器を用いて、実施例1と同様にして燃料透過量および落下強度を評価した。評価結果を表1に示す。

実施例4（Example 4）

以下の方法に従い、EVOHからなるエマルジョンを作製した。

2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウムがEVOHに対し0.3モル%ランダム共重合されたエチレン含量32モル%、ケン化度99.6モル%、重合度800のイオン性基を有する変性EVOH（c 1）を10重量%含有する水/メチルアルコール=50/50の混合溶剤溶液を調製した。かかる混合溶剤溶液50重量部を、エチレン含量32モル%、ケン化度99.5モル%、重合度1000のEVOH（c 2）28重量部とメチルアルコール100部および水100部に添加混合し65℃で加熱攪拌溶解した。

この溶液を攪拌下に10℃まで冷却したところ、粒子が析出し安定な分散液が得られた。平均粒子径は0.1 μm であった。次いでこの分散液を攪拌下に20℃で減圧蒸発させ、水およびメチルアルコールを留去し、EVOHからなるエマルジョンを得た。前記EVOHエマルジョンの平均粒子径は0.1 μm であり、水分量はEVOH100重量部に対して水300重量部であった。なお、エマルジョンの平均粒子径は、大塚電子株式会社製レーザーゼータ電位計ELS-8000を用い、光散乱法にて測定した。

一方、エチレン含量5モル%、ケン化度98モル%、重合度500のエチレンービニルアルコール共重合体(c3)を20重量%含有する水を80℃で攪拌し、EVOH(c3)の水溶液を得た。次いで、上記の方法で得られたEVOHエマルジョンに対し、上記のEVOH(c3)の水溶液を、EVOH(c2)100重量部に対してEVOH(c3)が10重量部になるように攪拌下に添加し、EVOHエマルジョンを得た。

実施例3において、EVOH溶液の替わりに、上記作製したEVOHエマルジョンを用いた以外は、実施例3と同様にしてモデル燃料容器を作成した。本実施例においては、燃料容器の内面側の表面を被覆するバリア材(C)からなる塗膜の厚みが3 μ mだった。

得られたモデル燃料容器を用いて、実施例1と同様にして燃料透過量および落下強度を評価した。評価結果を表1に示す。

比較例1 (Comparative Example 1)

実施例1において、熱成形多層シート(a2)の内面をバリア材(C)で被覆しなかった以外は、実施例1と同様にしてモデル燃料容器を作成し、前記モデル燃料容器の燃料透過量および落下強度を評価した。評価結果を表1に示す。

比較例2 (Comparative Example 2)

比較例1において、共押出多層シート(a1)として、高密度ポリエチレン/接着性樹脂/バリア性樹脂(B)/接着性樹脂/高密度ポリエチレン(膜厚み2400 μ m/90 μ m/120 μ m/90 μ m/300 μ m)の構成を有する全層厚み3000 μ mの共押出シートを用い、厚み300 μ mの高密度ポリエチレンからなる層が、内層側となるように熱成形多層シート(a2)を作製した以外は、比較例1と同様にしてモデル燃料容器を作成した。得られた前記モデル燃料容器を用いて、燃料透過量および落下強度を評価した。評価結果を表1に示す。

表 1 (Table 1)

	Fuel permeation (g / 3 months)	落下強度
実施例 1 (Example 1)	0 . 0 2	1 0 個とも割れなどは 生じず、不凍液の漏れ も見られない。
実施例 2 (Example 2)	0 . 0 2	1 0 個とも割れなどは 生じず、不凍液の漏れ も見られない。
実施例 3 (Example 3)	0 . 0 3	1 0 個とも割れなどは 生じず、不凍液の漏れ も見られない。
実施例 4 (Example 4)	0 . 0 3	1 0 個とも割れなどは 生じず、不凍液の漏れ も見られない。
比較例 1 (Comparative Example 1)	4	1 0 個とも割れなどは 生じず、不凍液の漏れ も見られない。
比較例 2 (Comparative Example 2)	2 . 5	1 0 個中 7 個のタンク に割れが生じた。

要約 (Abstract of the disclosure)

上底面および下底面を接合させて得られる燃料容器であって、前記上底面および下底面がいずれもバリア性樹脂（Ａ）層からなる中間層と、ポリオレフィン（Ｂ）からなる内外層でなる熱成形多層シートからなり、かつ、前記燃料容器の最内層表面をバリア材（Ｃ）からなる層が被覆してなる燃料容器。

09017029.032701
T07260.6207060

特許請求の範囲 (What is Claimed is:)

1. 上底面および下底面を接合させて得られる燃料容器であって、前記上底面および下底面がいずれもバリア性樹脂 (A) 層からなる中間層と、ポリオレフィン (B) からなる内外層でなる熱成形多層シートからなり、かつ、前記燃料容器の最内層表面をバリア材 (C) からなる層が被覆してなる燃料容器。

2. 前記バリア性樹脂 (A) が、ポリビニルアルコール系樹脂、ポリアミドおよび脂肪族ポリケトンからなる群から選ばれる少なくとも一種である請求項 1 記載の燃料容器。

3. 前記バリア性樹脂 (A) が、エチレン含有量 5 ～ 60 モル%、ケン化度 85 % 以上のエチレンービニルアルコール共重合体である請求項 1 記載の燃料容器。

4. 前記バリア性樹脂 (A) が、エチレンービニルアルコール共重合体 50 ～ 95 重量% およびボロン酸変性ポリオレフィン 5 ～ 50 重量% からなる樹脂組成物である請求項 1 記載の成形物の製造方法。

5. 前記バリア性樹脂 (A) のガソリン透過量が $100 \text{ g} \cdot 20 \mu / \text{m}^2 \cdot \text{day}$ ($40^\circ\text{C} - 65\% \text{RH}$ で測定した値) 以下である請求項 1 に記載の燃料容器。

6. 熱可塑性樹脂 (B) が高密度ポリエチレンである請求項 1 記載の燃料容器。

7. バリア材 (C) のガソリン透過量が $400 \text{ g} \cdot 20 \mu / \text{m}^2 \cdot \text{day}$ ($40^\circ\text{C} - 65\% \text{RH}$ で測定した値) 以下である請求項 1 記載の燃料容器。

8. バリア材 (C) が、ポリビニルアルコール系樹脂、ポリアミド系樹脂、脂肪族ポリケトン、ポリエステル系樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂およびポリ塩化ビニリデン樹脂からなる群より選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 記載の燃料容器。

9. バリア材 (C) が、エチレン含有量 5 ～ 60 モル%、ケン化度

85%以上のエチレンービニルアルコール共重合体である請求項1記載の燃料容器。

10. 上底面および下底面を構成する、熱成形多層シートの内層側の表面に、バリア材(C)で粉体塗装してなる請求項1記載の燃料容器。

11. 上底面および下底面を構成する、熱成形多層シートの内層側の表面に、バリア材(C)を溶射法によって粉体塗装してなる請求項10記載の燃料容器。

12. 上底面および下底面を構成する、熱成形多層シートにおいて、少なくとも熱成形シート同士の接合面の近傍の内層側の表面に、バリア材(C)を溶射法によって粉体塗装してなる請求項10記載の燃料容器。

13. 熱成形多層シートの内層側の表面に、バリア材(C)を粉体塗装してなり、かつ、当該バリア材(C)からなる塗膜の厚みが1～500 μm であることを特徴とする請求項10記載の燃料容器。

14. 上底面および下底面を構成する、熱成形多層シートの内層側の表面に、バリア材(C)を溶液コートまたはエマルジョンコートしてなる請求項1記載の燃料容器。

15. 熱成形多層シートの内層側の表面に、バリア材(C)を溶液コートまたはエマルジョンコートしてなり、かつ、当該バリア材(C)からなる塗膜の厚みが0.1～50 μm であることを特徴とする請求項14記載の燃料容器。

16. バリア性樹脂(A)層からなる中間層と、ポリオレフィン(B)からなる内外層でなる多層シートを熱成形して熱成形多層シートを得た後、二つの前記熱成形多層シートの端部同士を接合した場合に最内層側になる前記多層シートの表面を、バリア材(C)からなる層で被覆してから、前記熱成形多層シートの端部同士をヒートシールすることの特徴とする、燃料容器の製造方法。

17. バリア性樹脂(A)層からなる中間層と、ポリオレフィン

(B) からなる内外層でなる多層シートを熱成形して熱成形多層シートを得た後、二つの前記熱成形多層シートの端部同士を接合した場合に最内層側になる前記多層シートの表面の端部を除く部分を、バリア材(C)からなる層で被覆してから、前記熱成形多層シートの端部同士をヒートシールすることを特徴とする、燃料容器の製造方法。

09847029.032701